

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-260682

(43)Date of publication of application : 16.09.1994

(51)Int.Cl. H01L 33/00

(21)Application number : 05-114543 (71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 17.05.1993 (72)Inventor : NAKAMURA SHUJI

(30)Priority

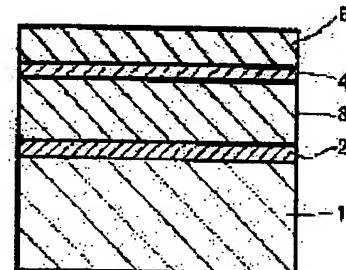
Priority number : 05 18122 Priority date : 08.01.1993 Priority country : JP

(54) BLUE LIGHT-EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a practical and novel structure in which a blue light-emitting element using gallium nitride compound semiconductor can be formed to emit a high-output light.

CONSTITUTION: A blue light-emitting element comprises a gallium nitride compound semiconductor in which an n-type $\text{Ga}_{1-a}\text{Al}_a\text{N}$ ($0 \leq a \leq 1$) layer as a first clad layer, an n-type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (where x is set to $0 < x < 0.5$) layer containing Si of a concentration of $1 \times 10^{17} - 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ as a light-emitting layer formed thereon and a p-type $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) layer containing Mg of a concentration of $1 \times 10^{18} - 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ as a second clad layer formed thereon are sequentially laminated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.02.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2713094

[Date of registration] 31.10.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] As the first cladding layer, an n mold $\text{Ga}_1\text{-a}\text{Al}_\text{a}\text{N}$ ($0 \leq a < 1$) layer, The n mold $\text{In}_\text{x}\text{Ga}_\text{1-x}\text{N}$ (however, $0 < x < 0.5$) layer which has Si concentration in the range of 1×10^{17} to $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ as a luminous layer on it, The blue light emitting device characterized by providing the gallium nitride system compound semiconductor with which the laminating of the p mold $\text{Ga}_1\text{-b}\text{Al}_\text{b}\text{N}$ ($0 \leq b < 1$) layer which has Mg concentration in the range of 1×10^{18} to $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ as the second cladding layer on it was carried out to order.

[Claim 2] The thickness of said n mold $\text{In}_\text{x}\text{Ga}_\text{1-x}\text{N}$ layer is a blue light emitting device according to claim 1 characterized by being the range of 10A – 0.5 micrometers.

[Claim 3] The thickness of said p mold $\text{Ga}_1\text{-b}\text{Al}_\text{b}\text{N}$ ($0 \leq b < 1$) layer is a blue light emitting device according to claim 1 characterized by being the range of 0.05 micrometers – 1.5 micrometers.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the structure of the blue light emitting device which started the blue light emitting device used for blue light emitting diode, blue laser diode, etc., especially used the gallium nitride system compound semiconductor.

[0002]

[Description of the Prior Art] Gallium nitride system compound semiconductors, such as gallium nitride (GaN), an indium nitride gallium (InGaN), and gallium nitride aluminum (GaNAlN), attract attention as a practical semiconductor material used for the blue light emitting device of luminescence devices, such as blue diode and a blue laser diode.

[0003] As a blue light emitting device using the gallium nitride system compound semiconductor by which the conventional proposal is made, the thing of the structure shown in drawing 2 is known well. This has the structure where p mold GaN layer 5' was first made the n mold GaN layer 3 buffer layer 2' which consists of AlN on a substrate 1, and on it, and the laminating was carried out to order on it. Sapphire is usually used for the substrate 1. By forming buffer layer 2' which consists of AlN, the operation which improves the crystallinity of the gallium nitride system compound semiconductor which carries out a laminating is on it as indicated by JP,63-188983,A. Si or germanium is usually doped by the n mold GaN layer. although Mg or Zn is usually doped by p mold GaN layer 5', since crystallinity is bad, it does not become but p mold is almost close to an insulator -- high -- it is i mold [****]. moreover, i mold -- low -- in JP,2-42770,A, the technique of performing electron beam irradiation on a front face is indicated as a means to change into p mold [****].

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Generally, since the light emitting device of such gay junction has the low radiant power output, it is not practical. In order to increase a radiant power output and to consider as a practical light emitting device, it is necessary to make preferably [it is desirable and] the light emitting device using a gallium nitride system compound semiconductor into double hetero structure to a single hetero and a pan. For example, to double, although the gallium nitride system compound semiconductor element of terrorism structure is shown in JP,4-209577,A, by the light emitting device indicated by this official report, it is lacking in practicality and there is a fault that luminous efficiency is bad.

[0005] Therefore, this invention is made in view of such a situation, and offers the structure practical and new moreover which can do the blue light emitting device using a gallium nitride system compound semiconductor with a high radiant power output.

[0006]

[Means for Solving the Problem] as a result of repeating much experiments about the blue light emitting device of terrorism structure to double, by combining the n mold InGaN layer which doped Si of the amount of specification to the luminous layer, and the GaN layer which doped Mg of the amount of specification to the cladding layer, we newly find out that the radiant power output of a blue light emitting device is markedly alike, and improves, and came to accomplish this invention. The blue light emitting device of this invention as the first cladding layer Namely, an n mold Ga1-aAlaN ($0 < a < 1$) layer. The n mold InXGa1-XN (however, $X < 0.5$) layer which has Si concentration in the range of 1×10^{17} to $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ as a luminous layer on it. The p mold Ga1-bAlN ($0 < b < 1$) layer which has Mg concentration in the range of 1×10^{18} to $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ as the second cladding layer on it is characterized by providing the gallium nitride system compound semiconductor by which the laminating was carried out to order.

[0007] One structure of the blue light emitting device of this invention is shown in drawing 1 . As for the buffer layer which 1 becomes from a substrate and 2 becomes from GaN, and 3, an n mold InXGa1-XN layer and 5 are p mold GaN layers an n mold GaN layer and 4, 3, 4, and 5 have double hetero structure by which the laminating was carried out to order, and, for the n mold GaN layer 3, the first cladding layer and the n mold InXGa1-XN layer 4 are [a luminous layer and the p mold GaN layer 5] the second cladding layer.

[0008] Although a substrate 1 can use ingredients, such as sapphire, and SiC, ZnO, sapphire is usually used. A buffer layer 2 can be formed by AlN, GaAlN, GaN, etc., and is formed by the thickness which is usually 0.002 micrometers - 0.5 micrometers. The direction formed by GaN can carry out the laminating of the crystalline good gallium nitride system compound semiconductor on a buffer layer more preferably than AlN. It is indicating to JP,4-297023,A for which we applied previously about the effectiveness of this GaN buffer layer. The gallium nitride system compound semiconductor the buffer layer which consists of GaN excelled

[compound semiconductor] the conventional AlN buffer layer in crystallinity in the case of silicon on sapphire is obtained. The crystallinity of the gallium nitride system compound semiconductor on a buffer layer can be raised by first growing up the buffer layer which has the same presentation as the gallium nitride system compound semiconductor which it is going to grow up still more preferably at low temperature on silicon on sapphire.

[0009] Although there is a property in which a non dope also serves as n mold, the n mold GaN layer 3 dopes n mold impurities, such as Si and germanium, for example, is good also as a desirable n mold, and does not limit especially the concentration of Si and germanium. Moreover, this n type GaN of Ga [a part of] can also be permuted with aluminum (namely, $_{\text{Ga}}^{1-a} \text{Al}^{a} \text{N}$, $0 \leq a < 1$):

[0010] Next, the Si dope n mold $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ layer 4 can be grown up by using the carrier gas of material gas as nitrogen by metal-organic chemical vapor deposition at the growth temperature of 600 degrees C or more and 900 degrees C or less. In mixed-crystal ratio, i.e., X value, of $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ grown up — the range of $0 < X < 0.5$ — it is necessary to adjust to the range of $0.05 < X < 0.5$ preferably. Since the luminescent color will turn into yellow if the n mold $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ layer 4 acts as a luminous layer and becomes 0.5 or more by making [more] it than 0, it cannot be used as a blue light emitting device. furthermore, n mold dopant of this n mold $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ layer 4 — Si — it is necessary to carry out — moreover — Si concentration — the range of 1×10^{17} to $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ — it is necessary to adjust to 1×10^{18} to $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ preferably. Thereby, the luminous efficiency of a blue light emitting device can be increased.

[0011] Moreover, as for the Si dope n mold $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ layer 4, it is still more preferably desirable to form by the thickness of 0.01 micrometers — 0.1 micrometers 10A — 0.5 micrometers. When it is thinner than 10A or thicker than 0.5 micrometers, it is in the inclination for sufficient radiant power output not to be obtained.

[0012] Moreover, it is necessary to set p mold dopant of the p mold GaN layer 5 to Mg, and to adjust Mg concentration to the range of 1×10^{18} to $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$. By making the p mold GaN layer of this Mg density range into the second cladding layer, the luminous efficiency of the n mold $\text{In}_x \text{Ga}_{1-x} \text{N}$ layer 4 can be raised further. Moreover, GaAIN which permuted a part of the Ga with aluminum like [the p mold GaN layer 5] the n mold $\text{Ga}_3 \text{N}_3$ can be used (namely, $_{\text{Ga}}^{1-b} \text{Al}^{b} \text{N}$, $0 \leq b < 1$).

[0013] moreover, the thing for which annealing is performed at the temperature of 400 degrees C or more, and desirable temperature higher than 600 degrees C as it indicated to Japanese Patent Application No. No. 357046 [three to] for which we applied previously after growth, since the p mold GaN layer 5 which doped Mg was still high resistance — further — low — it can consider as p mold [***]. As for the thickness of the p mold GaN layer 5, it is desirable to form by the thickness of 0.05 micrometers — 1.5 micrometers. If thinner than 0.05 micrometers, it will be hard to act as a cladding layer, and when thicker than 1.5 micrometers, it is in the inclination which is hard to form by said approach into p mold.

[0014] [Function] In the blue light emitting device of the structure of drawing 1, drawing 3 is drawing showing the relation of the Si concentration and relative luminescence reinforcement of a blue light emitting device, when Mg concentration of the Mg dope p mold GaN layer which is the second cladding layer is fixed with $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ and n mold $\text{In}_0.1\text{Ga}_0.9\text{N}$ layer Si concentration which is a luminous layer is changed. Luminescence reinforcement becomes large, luminescence reinforcement becomes large most in the 1×10^{18} to $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ neighborhood, and the rest tends to decrease in number gradually as are shown in this drawing and Si concentration increases. In this invention, Si concentration of 1×10^{17} to $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ which has 90% or more of relative intensity as a practical use region was made into the limited value.

[0015] Moreover, similarly, drawing 4 is drawing showing the relation of the Mg concentration and relative luminescence reinforcement of a blue light emitting device, when n mold $\text{In}_0.1\text{Ga}_0.9\text{N}$ layer Si concentration which is a luminous layer is fixed with $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ in the blue light emitting device of the structure of drawing 1 and Mg concentration of the Mg dope p mold GaN layer which is the second cladding layer is changed. As shown in this drawing, when a Mg dope p mold GaN layer is made into the second cladding layer, if Mg concentration exceeds the $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ neighborhood, luminescence reinforcement will increase rapidly, and when the $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ neighborhood is exceeded, it is in the inclination which decreases rapidly again. Therefore, Mg concentration of a Mg dope p mold GaN layer made the limited value 1×10^{18} to $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ from drawing 4. In addition, Si concentration and Mg concentration are measured by SIMS (secondary-ion-mass-spectroscopy equipment).

[0016] Furthermore, drawing 5 is drawing showing the relation between the Si dope n mold $\text{In}_0.1\text{Ga}_0.9\text{N}$ layer thickness which is a luminous layer, and the relative luminescence reinforcement of the light emitting device in the light emitting device of the structure of drawing 1 similarly. Thus, luminescence reinforcement changes by changing the thickness of a luminous layer in the blue light emitting device of this invention. When especially the thickness exceeds 0.5 micrometers, it is in the inclination which decreases rapidly. Therefore, the thickness of a luminous layer has the desirable range of 10A — 0.5 micrometers which has 90% or more of relative luminescence reinforcement.

[0017]

[Example] Below by metal-organic chemical vapor deposition, how to manufacture the blue light emitting device of this invention is stated.

[0018] [Example 1] After setting the silicon on sapphire often washed first in a reaction container and permuting the inside of a reaction container enough from hydrogen, hydrogen raises the temperature of a

substrate to 1050 degrees C with a sink, and silicon on sapphire is cleaned.

[0019] Then, temperature is lowered to 510 degrees C, hydrogen is used as carrier gas, ammonia (NH₃) and TMG (trimethylgallium) are used as material gas, and a GaN buffer layer is grown up by about 200A thickness on silicon on sapphire.

[0020] Only TMG is stopped after buffer layer growth and temperature is raised to 1030 degrees C. If it becomes 1030 degrees C, similarly 4 micrometers of Si dope n mold GaN layers will be grown up as the first cladding layer by TMG, silane gas (SiH₄), and ammonia gas by making hydrogen into carrier gas.

[0021] Material gas is made as a stop after n mold GaN layer growth, temperature is made into 800 degrees C, carrier gas is changed to nitrogen, and the 100A n mold In_{0.15}Ga_{0.85}N layer which doped Si 1x10₂₀/cm³ as a luminous layer by TMG, TMI (trimethylindium), silane gas, and ammonia gas is grown up as material gas.

[0022] Material gas grows up a stop and 0.8 micrometers of p mold GaN layers which temperature was again raised to 1020 degrees C, and doped Mg 2x10₂₀/cm³ as the second cladding layer by TMG, Cp2Mg (magnesium cyclopentadienyl), and ammonia gas after Si dope n mold In_{0.15}Ga_{0.85}N layer growth.

[0023] A substrate is picked out from a reaction container after p mold GaN layer growth, annealing equipment performs the inside of nitrogen-gas-atmosphere mind, annealing is performed for 20 minutes at 700 degrees C, and the p mold GaN layer of the maximum upper layer is further formed into low resistance.

[0024] After having removed a part of p mold GaN layer of the blue light emitting device obtained as mentioned above, and n mold In_{0.15}Ga_{0.85}N by etching, having exposed the n mold GaN layer, preparing the ohmic electrode in the p mold GaN layer and the n mold GaN layer and cutting into the chip of 500-micrometer angle, when it considered as light emitting diode according to the conventional method, the radiant power output was 200 microwatts in 20mA, and peak wavelength was 405nm.

[0025] In the [example 2] example 1, a 2-micrometer Si dope n mold Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer is grown up in the process into which the first cladding layer is grown up, using TMG, silane gas, ammonia, and TMA (trimethylaluminum) as material gas.

[0026] 100A of n mold In_{0.15}Ga_{0.85}N luminous layers which doped Si 1x10₂₀/cm³ like the example 1 on the Si dope n mold Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer is grown up.

[0027] Furthermore, TMG, Cp2Mg, ammonia gas, and TMA gas are used as material gas on an Si dope n mold In_{0.15}Ga_{0.85}N layer, and the 0.8-micrometer p mold Ga_{0.9}aluminum_{0.1}N layer which doped Mg 2x10₂₀/cm³ as the second cladding layer is grown up.

[0028] After the rest performed annealing like the example 1 and formed the maximum upper layer into low resistance further, when it was similarly used as light emitting diode, it was the same as that of an example 1 also with a radiant power output and peak wavelength.

[0029] In the [example 1 of comparison] example 1, although made [many] the flow rate of silane gas, and n mold In_{0.15}Ga_{0.85}N layer Si concentration which is a luminous layer was set to 1x10₂₂/cm³ and also blue light emitting diode was obtained like the example 1, there was no radiant power output of this light emitting diode at about 20% of the example 1.

[0030] In the [example 2 of comparison] example 1, although lessened the flow rate of Cp2Mg gas, and Mg concentration of the p mold GaN layer which is the second cladding layer was set to 1x10₁₇/cm³ and also blue light emitting diode was obtained like the example 1, there was no output of this light emitting diode at about 10% of the example 1.

[0031]

[Effect of the Invention] As explained above, since the blue light emitting device of this invention is made into the double hetero structure which made the p mold GaN layer or GaAIN layer which doped Mg of a luminous layer and the amount of specification for the n mold In_XGa_{1-X}N layer (0< X<0.5) which doped Si of the first cladding layer and the amount of specification for the n mold GaN layer or the GaAIN layer the second cladding layer, it can obtain a blue luminescence device with very high luminous efficiency.

[0032] On the other hand, since the light emitting device of the conventional gay junction emits light through the deep luminescence pin center, large made with Zn of a p mold GaN layer, Mg, etc., it has about about 60nm of luminescence full width at half maximum, and it is very wide. However, since the light emitting device of terrorism structure uses luminescence between bands of an n mold InGaN layer for the double of this invention, half-value width is very narrow, is about 25nm, and is below one half of the light emitting device of gay junction. Moreover, a 4 or more-time radiant power output occurs as compared with the thing of gay junction. And it has the advantage that the luminescent color is changeable from about 380nm to 500nm, by setting preferably to 0.05< X<0.5 the range of mole-ratio X of In of In_XGa_{1-X}N which is a luminous layer.

[0033] Since the blue light emitting device of this invention has the outstanding effectiveness described above, it is excellent in dependability, and it can be applied also to blue laser diode, and the utility value on the industry is very large.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The type section Fig. showing one structure of the blue light emitting device of this invention.

[Drawing 2] The type section Fig. showing one structure of the conventional blue light emitting device.

[Drawing 3] Drawing showing the relation of the Si concentration and the relative luminescence reinforcement of a blue light emitting device of the n mold In_XGa_{1-X}N layer concerning the blue light emitting device of this invention.

[Drawing 4] Drawing showing the relation of the Mg concentration and the relative luminescence reinforcement of a blue light emitting device of the p mold GaN layer concerning the blue light emitting device of this invention.

[Drawing 5] Drawing showing the relation between the Si dope In_{0.1}Ga_{0.9}N layer thickness concerning the blue light emitting device of this invention, and the relative luminescence reinforcement of the light emitting device.

[Description of Notations]

- 1 Substrate
- 2 GaN buffer layer
- 3 n mold GaN layer
- 4 Si dope n mold In_XGa_{1-X}N layer
- 5 Mg dope p mold GaN layer

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2713094号

(45)発行日 平成10年(1998)2月16日

(24)登録日 平成9年(1997)10月31日

(51)Int.Cl.
H 0 1 L 33/00

識別記号

府内整理番号

F I
H 0 1 L 33/00

技術表示箇所
C

請求項の数11(全7頁)

(21)出願番号 特願平5-114543

(22)出願日 平成5年(1993)5月17日

(65)公開番号 特開平6-260682

(43)公開日 平成6年(1994)9月16日

(31)優先権主張番号 特願平5-18122

(32)優先日 平5(1993)1月8日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(73)特許権者 000226057

日亞化学工業株式会社
徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亞
化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

審査官 吉野 三寛

(56)参考文献 特開 平4-321280 (JP, A)

(54)【発明の名称】 半導体発光素子およびその製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1のクラッド層と、該第1のクラッド層上に設けられ、不純物としてシリコンが 1×10^{17} ないし 1×10^{21} / cm^3 の範囲内の濃度でドープされた、インジウム、ガリウムおよび窒素を含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる発光層と、該発光層上に設けられ、p型不純物としてマグネシウムが 1×10^{18} ないし 1×10^{21} / cm^3 の範囲内の濃度でドープされたp型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第2のクラッド層とからなる窒化ガリウム系化合物半導体積層構造を有することを特徴とする半導体発光素子。

【請求項2】 第1のクラッド層が、n型Ga_{1-a}Al_aN ($0 \leq a < 1$) からなり、第2のクラッド層が、p型Ga_{1-b}Al_bN ($0 \leq b < 1$) からなることを特徴

2

とする請求項1記載の半導体発光素子。

【請求項3】 発光層が、窒化インジウムガリウムで形成されていることを特徴とする請求項1または2記載の半導体発光素子。

【請求項4】 発光層が、In_xGa_{1-x}N ($0 < x < 0.5$) で形成されていることを特徴とする請求項3記載の半導体発光素子。

【請求項5】 発光層が、10オングストロームないし $0.5 \mu\text{m}$ の厚さを有することを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項記載の半導体発光素子。

【請求項6】 第2のクラッド層が、 $0.05 \mu\text{m}$ ないし $1.5 \mu\text{m}$ の厚さを有することを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項記載の半導体発光素子。

【請求項7】 半導体積層構造が、バッファ層を介して基板上に設けられていることを特徴とする請求項1ない

し6のいずれか1項記載の半導体発光素子。

【請求項8】 有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含する第1の原料ガスを用いてn型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1のクラッド層を気相成長させる工程、有機インジウム化合物、有機ガリウム化合物および窒素化合物を包含し、かつ得られる窒化ガリウム系化合物半導体発光層中にシリコンが 1×10^{17} ないし $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲内の濃度でドープされるような割合でシリコン化合物を不純物源として含む第2の原料ガスを用いて、該第1のクラッド層上に、該不純物としてシリコンがドープされた、インジウム、ガリウムおよび窒素を含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる発光層を気相成長させる工程、および有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含し、かつ得られるp型窒化ガリウム系化合物半導体層中にマグネシウムが 1×10^{18} ないし $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲内の濃度でドープされるような割合で有機マグネシウム化合物をp型不純物源として含む第3の原料ガスを用いて、該発光層上に、p型不純物としてマグネシウムがドープされた窒化ガリウム系化合物半導体からなる第2のクラッド層を気相成長させる工程を包含する半導体発光素子の製造方法。

【請求項9】 第1の原料ガスが、n型不純物源をさらに含むことを特徴とする請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 第1の原料ガスが、有機アルミニウム化合物をさらに含むことを特徴とする請求項8または9記載の製造方法。

【請求項11】 第3の原料ガスが、有機アルミニウム化合物をさらに含むことを特徴とする請求項8ないし10のいずれか1項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体発光素子およびその製造方法に係り、特には窒化ガリウム系化合物半導体積層構造を有する半導体発光素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 発光ダイオード、レーザーダイオード等の半導体発光デバイスに使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウムガリウム(InGaN)、窒化ガリウムアルミニウム(GaAlN)等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されている。

【0003】 従来提案されている窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子として、図2に示す構造のものがよく知られている。この発光素子は、基板1上に、AlNよりなるバッファ層2と、n型GaN層3と、p型GaN層5とが順に積層された構造を有している。通常、基板1には、サファイアが用いられている。基板1上に設けられたAlNからなるバッファ層2は、特開昭63-188983号公報に記載されているように、そ

の上に積層される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させる。n型GaN層3は、n型不純物としてSiまたはGeがドープされてn型となっている。p型GaN層5は、p型不純物としてMgまたはZnがドープされることが多いが、結晶性が悪いためp型とはならず、ほぼ絶縁体に近い高抵抗のi型となっている。i型半導体層を低抵抗のp型層に変換する手段として、特開平2-42770号公報には、表面に電子線照射を行う技術が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、図2に示すようなホモ接合構造の発光素子は発光出力が低く、実用的ではない。発光出力を増大させ、実用的な発光素子を得るために、窒化ガリウム系化合物半導体積層構造を、好ましくはシングルヘテロ構造、さらに好ましくはダブルヘテロ構造とする必要がある。例えばダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体素子は特開平4-209577号公報に示されているが、この公報に開示された発光素子は実用性に乏しく、発光効率が悪いという欠点がある。

【0005】 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、実用的で高発光出力の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を実現できる新規な半導体構造を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系半導体発光素子について数々の実験を重ねた結果、所定量のSiをドープしたInGaN層を発光層として用い、かつ所定量のMgをドープしたp型窒化ガリウム系化合物半導体層をクラッド層として用いることによって、得られる半導体発光素子の発光出力が格段に向上することを新たに見い出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明によれば、n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1のクラッド層と、該第1のクラッド層上に設けられ、不純物としてシリコンが 1×10^{17} ないし $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲内の濃度でドープされた、インジウム、ガリウムおよび窒素を含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる発光層と、該発光層上に設けられ、p型不純物としてマグネシウムが 1×10^{18} ないし $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲内の濃度でドープされたp型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第2のクラッド層とからなる窒化ガリウム系化合物半導体積層構造を有することを特徴とする半導体発光素子が提供される。

【0008】 上記第1のクラッド層は、n型GaN_aAl_{1-a}N (0 ≤ a < 1)で形成することができ、上記第2のクラッド層は、p型GaN_aAl_{1-a}N (0 ≤ b < 1)で形成することができる。

【0009】 上記発光層は、通常、窒化インジウムガリ

ウム ($In_x Ga_{1-x} N$: $0 < x < 1$) で形成される。上記発光層を $In_x Ga_{1-x} N$ ($0 < x < 0.5$) で形成すると、高発光出力の青色発光素子が得られる。

【0010】上記発光層は、10オングストロームないし $0.5 \mu m$ の厚さを有することが好ましい。上記第2のクラッド層は、 $0.05 \mu m$ ないし $1.5 \mu m$ の厚さを有することが好ましい。

【0011】上記半導体積層構造を結晶性のよいものとするには、これをバッファ層を介して基板上に設けることが好ましい。本発明の半導体発光素子は、有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含する第1の原料ガスを用いて n 型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1のクラッド層を気相成長させる工程、有機インジウム化合物、有機ガリウム化合物および窒素化合物を包含し、かつ得られる窒化ガリウム系化合物半導体発光層中にシリコンが 1×10^{17} ないし $1 \times 10^{21} / cm^3$ の範囲内の濃度でドープされるような割合でシリコン化合物を不純物源として含む第2の原料ガスを用いて、該第1のクラッド層上に、該不純物としてシリコンがドープされた、インジウム、ガリウムおよび窒素を含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる発光層を気相成長させる工程、および有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含し、かつ得られる p 型窒化ガリウム系化合物半導体層中にマグネシウムが 1×10^{18} ないし $1 \times 10^{21} / cm^3$ の範囲内の濃度でドープされるような割合で有機マグネシウム化合物を p 型不純物源として含む第3の原料ガスを用いて、該発光層上に、 p 型不純物としてマグネシウムがドープされた窒化ガリウム系化合物半導体からなる第2のクラッド層を気相成長させる工程を包含する製造方法により製造することができる。

【0012】上記第1の原料ガスは、 n 型不純物源をさらに含むことが好ましい。上記第1の原料ガスは、有機アルミニウム化合物をさらに含むことができる。上記第3の原料ガスは、有機アルミニウム化合物をさらに含むことができる。

【0013】以下、図面を参照して本発明をさらに詳しく説明する。図1は、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の一構造を示すものである。この発光素子は、基板11上に、バッファ層12を介して、 n 型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1のクラッド層13と、シリコンが所定の濃度でドープされたインジウムとガリウムと窒素とを含む窒化ガリウム系化合物半導体 $In_x Ga_{1-x} N$ ($0 < x < 1$) からなる発光層14と、 p 型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第2のクラッド層15とが順に積層されてなるダブルヘテロ構造の半導体積層構造を有する。

【0014】基板11は、サファイア、 SiC 、 ZnO 等の材料で形成できるが、通常はサファイアで形成される。バッファ層12は、 AlN 、 $GaAlN$ 、 GaN 等で形成することができ、通常 $0.002 \mu m \sim 0.5 \mu m$

mの厚さに形成される。 GaN は AlN よりもその上に結晶性のよい窒化ガリウム系化合物半導体を積層させることができるので、バッファ層12は、 GaN で形成することが好ましい。この GaN バッファ層の効果については、本出願人が先に出願した特願平3-89840号に記載されており、サファイア基板を用いた場合、従来の AlN バッファ層よりも GaN よりなるバッファ層の方が結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体が得られ、さらに好ましくは成長させようとする窒化ガリウム系化合物半導体と同一組成を有するバッファ層を、まずサファイア基板上に低温で成長させることにより、当該バッファ層の上に積層される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させることができる。

【0015】第1のクラッド層13は、 n 型 GaN より、あるいはその Ga の一部を Al で置換した $GaAlN$ により形成することができる。すなわち、第1のクラッド層は、 $Ga_x Al_{1-x} N$ ($0 \leq x < 1$) で形成することができる。窒化ガリウム系化合物半導体は、ノンドープでも n 型となる性質があるが、例えば Si 、 Ge 等の n 型不純物をドープして好ましい n 型にすることができる。

【0016】発光層14は、シリコン Si が所定濃度でドープされたインジウム、ガリウムおよび窒素を含む窒化ガリウム系化合物半導体 ($In_x Ga_{1-x} N$: $0 < x < 1$) からなる。この Si ドープ $In_x Ga_{1-x} N$ からなる発光層14は、有機金属気相成長法により、原料ガスのキャリアガスを窒素として用い、 $600^{\circ}C$ 以上、 $900^{\circ}C$ 以下の成長温度で成長させることができる。成長させた $In_x Ga_{1-x} N$ の In の比率、すなわち x 値を $0 < x < 0.5$ の範囲にすると良好な青色発光が得られる。この場合、 x 値は、好ましくは $0.01 < x < 0.5$ の範囲である。 x 値を 0 より大きくすることにより、 $In_x Ga_{1-x} N$ 層14が発光層として作用する。 x 値が 0.5 以上になると、その発光色は黄色となる。

【0017】さらに、この $In_x Ga_{1-x} N$ 層14中にドープする不純物 (ドーパント) は Si とし、しかもその Si は $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{21} / cm^3$ の濃度範囲、好ましくは $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} / cm^3$ の濃度範囲内で $In_x Ga_{1-x} N$ 層14にドープされることが重要である。これにより半導体発光素子の発光効率を増大させることができるのである。

【0018】 Si ドープ $In_x Ga_{1-x} N$ 層14は、好ましくは 10 オングストローム $\sim 0.5 \mu m$ 、さらに好ましくは $0.01 \mu m \sim 0.1 \mu m$ の厚さに形成することが望ましい。その厚さが 10 オングストロームよりも薄いか、または $0.5 \mu m$ よりも厚いと、十分な発光出力を有する発光素子が得られない傾向にある。

【0019】第2のクラッド層15は、 p 型 GaN より、あるいはその Ga の一部を Al で置換した p 型 $GaAlN$ により形成することができる。すなわち、第2の

クラッド層 15 は、 $\text{Ga}_{1-b} \text{Al}_b \text{N}$ ($0 \leq b < 1$) で形成することができる。

【0020】この第2のクラッド層 (p型層) 15 は、それにドープされる p型不純物 (ドーパント) をマグネシウム Mg とし、しかもその Mg が、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の濃度範囲内で第2のクラッド層 15 にドープされることが重要である。この濃度範囲で Mg がドープされた p型窒化ガリウム系化合物半導体層を第2のクラッド層として用いることにより、 Si ドープ $\text{In}_{0.1} \text{Ga}_{0.9} \text{N}$ 層 14 の発光効率をさらに向上させることができる。

【0021】Mg をドープして成長されたままの $\text{Ga}_{1-b} \text{Al}_b \text{N}$ 層は、なお高抵抗であるので、その成長後に、例えば本出願人が先に出願した特願平3-357046号に記載したように、400°C以上、好ましくは600°Cより高い温度でアニーリングを行って低抵抗の p型層 15 とすることができる。

【0022】第2のクラッド層 15 は、 $0.05 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$ の厚さに形成することが好ましい。その厚さが $0.05 \mu\text{m}$ よりも薄いとクラッド層として作用しにくく、またその厚さが $1.5 \mu\text{m}$ よりも厚いと前記方法で低抵抗 p型層に転化されにくい傾向にある。

【0023】図3は、図1に示す構造を有する青色発光素子において、第2のクラッド層である Mg ドープ p型 GaN 層中の Mg 濃度を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ と一定にし、発光層である Si ドープ $\text{In}_{0.1} \text{Ga}_{0.9} \text{N}$ 層の Si 濃度を変えた場合において、その Si 濃度と青色発光素子の相対発光強度との関係を表す図である。図3に示すように、Si 濃度が増加するに従い、発光素子の発光強度は大きくなり、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 付近で発光強度が最も大きくなり、その範囲を超えると発光強度は徐々に減少する傾向にある。本発明では、実用域として 90% 以上の相対強度を有する発光素子を提供するために、発光層 14 中にドープされる Si 濃度を $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ の範囲内とするものである。

【0024】また、図4は、同じく図1の構造を有する青色発光素子において、発光層である Si ドープ $\text{In}_{0.1} \text{Ga}_{0.9} \text{N}$ 層中の Si 濃度を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ と一定にし、第2のクラッド層である Mg ドープ p型 GaN 層中の Mg 濃度を変えた場合において、その Mg 濃度と青色発光素子の相対発光強度との関係を表す図である。図4に示すように、Mg ドープ p型窒化ガリウム系化合物半導体層を第2のクラッド層とした場合、Mg 濃度が $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 付近を超えると急激に発光強度が増大し、 $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 付近を超えるとまた急激に減少する傾向にある。従って、本発明では、Mg ドープ p型窒化ガリウム系化合物半導体層の Mg 濃度を $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ としている。なお、上記 Si 濃度および Mg 濃度は、SIMS (二次イオン質量分

析装置) により測定したものである。

【0025】図5は、同じく図1の構造を有する発光素子において、発光層である Si ドープ $\text{In}_{0.1} \text{Ga}_{0.9} \text{N}$ 層の膜厚と、その発光素子の相対発光強度との関係を示す図である。図5に示すように、本発明の発光素子において発光層の膜厚を変化させることにより、発光素子の発光強度が変化する。特に発光層の膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ を超えると発光強度が急激に減少する傾向にある。従って、発光層の膜厚は、発光素子が 90% 以上の相対発光強度を示すためには、10 オングストローム～ $0.5 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0026】

【実施例】以下、本発明をより具体的な例により説明する。これら例において、各半導体層は以下記載するように有機金属気相成長法により成長させた。本発明の半導体発光素子を製造する方法を述べる。

【0027】例1

まず、よく洗浄したサファイア基板を反応容器内にセットし、反応容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を 1050°C まで上昇させ、サファイア基板のクリーニングを行う。

【0028】続いて、温度を 510°C まで下げ、キャリアガスとして水素を用い、原料ガスとしてアンモニア (NH_3) と TMG (トリメチルガリウム) を用いて、サファイア基板上に GaN バッファー層を約 200 オングストロームの厚さに成長させる。

【0029】バッファ層成長後、TMG のみの供給を停止し、温度を 1030°C まで上昇させる。 1030°C に達した後、同じく水素をキャリアガスとして用い、TMG とシランガス (SiH_4) とアンモニアガスとを用いて、第1のクラッド層として Si ドープ n型 GaN 層を $4 \mu\text{m}$ の厚さに成長させる。

【0030】n型 GaN 層成長後、全原料ガスの供給を停止し、温度を 800°C にして、キャリアガスを窒素に切り替え、原料ガスとして TMG、TMI (トリメチルインジウム)、シランガスおよびアンモニアガスを用いて、発光層として Si を $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ の濃度でドープした $\text{In}_{0.15} \text{Ga}_{0.85} \text{N}$ 層を 100 オングストロームの厚さに成長させる。

【0031】 Si ドープ $\text{In}_{0.15} \text{Ga}_{0.85} \text{N}$ 層成長後、原料ガスの供給を停止し、再び温度を 1020°C まで上昇させ、TMG、Cp₂Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム) およびアンモニアガスを用いて、第2のクラッド層として Mg を $2 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ の濃度でドープした p型 GaN 層を $0.8 \mu\text{m}$ の厚さに成長させる。

【0032】p型 GaN 層成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700°Cで 20 分間アニーリングを行い、最上層の p型 GaN 層をさらに低抵抗化する。

【0033】以上のようにして得られた発光素子の p型

GaN層、およびSiドープIn_{0.15}Ga_{0.85}Nの一部をエッティングにより取り除き、n型GaN層を露出させ、p型GaN層、およびn型GaN層にオーミック電極を設け、500μm角のチップにカットした後、常法に従い、本発明の青色発光ダイオードを作製した。この発光ダイオードの発光出力は20mAにおいて200μWであり、ピーク波長は405nmであった。

【0034】例2

例1において、第1のクラッド層を成長させる工程において、原料ガスとしてTMG、シランガス、アンモニアおよびTMA（トリメチルアルミニウム）を用いて、Siドープn型GaN_{0.9}A_{1.0}N層を2μmの厚さに成長させる。

【0035】SiドープGaN_{0.9}A_{1.0}N層の上に、例1と同様にしてSiを1×10²⁰/cm³の濃度でドープしたIn_{0.15}Ga_{0.85}N発光層を100オングストロームの厚さに成長させる。

【0036】さらに、SiドープIn_{0.15}Ga_{0.85}N層の上に、原料ガスとしてTMG、Cp₂Mg、アンモニアガスおよびTMAガスを用い、第2のクラッド層としてMgを2×10²⁰/cm³の濃度でドープしたp型GaN_{0.9}A_{1.0}N層を0.8μm成長させる。

【0037】これ以降は例1と同様にしてアニーリングを行い、最上層をさらに低抵抗化した後、同様にして本発明の発光ダイオードを作製した。この発光ダイオードは、発光出力、ピーク波長のいずれも例1の発光ダイオードと同じであった。

【0038】例3

例1において、シランガスの流量を多くして、発光層であるSiドープIn_{0.15}Ga_{0.85}N層のSi濃度を1×10²²/cm³とした以外は実施例1と同様にして青色発光ダイオードを得たが、この発光ダイオードの発光出力は例1の発光ダイオードの約20%であった。

【0039】例4

例1において、Cp₂Mgガスの流量を少なくして、第2のクラッド層であるp型GaN層のMg濃度を1×10¹⁷/cm³とした以外は例1と同様にして青色発光ダイオードを得たが、この発光ダイオードの出力は例1の発光ダイオードの約10%であった。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の半導体発光素子は、n型窒化ガリウム系化合物半導体層を第1の

クラッド層とし、特定量のSiをドープしたIn_xGa_{1-x}N層を発光層とし、かつ特定量のMgをドープしたp型窒化ガリウム化合物半導体層を第2のクラッド層としたダブルヘテロ構造を有するため、非常に発光効率が高い。

【0041】これに対し、従来のホモ接合構造の発光素子は、p型GaN層にドープされたZn、Mg等の不純物によって作られる深い発光センターを介して発光するため、発光ピークの半値幅はおよそ60nmであり、非常に広い。しかし、本発明のダブルヘテロ構造の発光素子は、InGaN層のバンド間発光を利用して半値幅が非常に狭く、およそ25nmであり、ホモ接合構造の発光素子の半分以下である。また本発明の発光素子の発光出力はホモ接合構造の発光素子の4倍以上ある。

しかも、本発明において、発光層であるIn_xGa_{1-x}NのInの比率、すなわちxの範囲を例えば0.05<x<0.5とすることによって、発光色をおよそ380nmから500nmまで変えることができるという利点を有する。

【0042】本発明の半導体発光素子は、以上述べた優れた効果を奏するため、信頼性に優れている。本発明は、レーザーダイオードにも適用でき、その産業上の利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の半導体発光素子の一構造を示す模式断面図。

【図2】従来の半導体発光素子の一構造を示す模式断面図。

【図3】本発明の半導体発光素子の発光層中のSi濃度と、その発光素子の相対発光強度との関係を示す図。

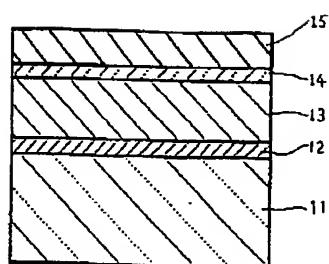
【図4】本発明の半導体発光素子第2のクラッド層中のMg濃度と、その発光素子の相対発光強度との関係を示す図。

【図5】本発明の半導体発光素子の発光層の膜厚と、その発光素子の相対発光強度との関係を示す図。

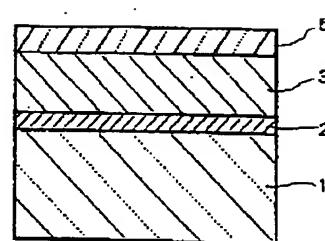
【符号の説明】

- 1 1…基板
- 1 2…バッファ層
- 1 3…第1のクラッド層
- 1 4…発光層
- 1 5…第2のクラッド層

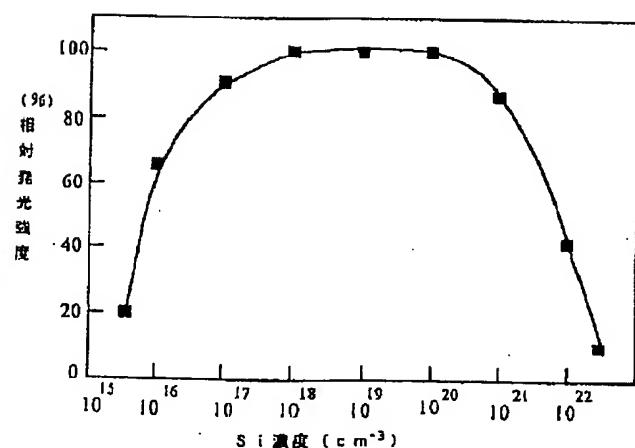
【図1】



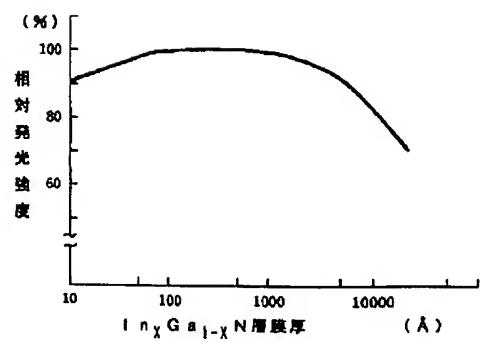
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】

